

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273920

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

C22C 38/00

C22C 38/10

H01F 1/08

(21)Application number : 10-095477

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO  
LTD

(22)Date of filing : 23.03.1998

(72)Inventor : MAKITA AKIRA  
YAMASHITA OSAMU

(54) R-TM-B PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a policy for developing an R-TM-B permanent magnet having high magnetic performance.

SOLUTION: This R-TM-B permanent magnet has a grain boundary phase near the interface between an R2TM14B magnetic phase and an R3TM grain phase has a rhombic structure, and the magnetic phase is in alignment with the grain phase. In an R2TM14B intermetallic compound, the R contains larger than or equal 50 at.% Nd and Pr, and TM is Fe or Co and contains larger than or equal to 50 at.% Fe. In addition, an R3TM alloy contains larger than or equal to 90 at.% R. Moreover, in the R2TM14B intermetallic compound, the TM contains larger than or equal to 50 at.% Fe and  $\geq 0.1$  at.% Co and, in an R3TM intermetallic compound, the TM contains larger than or equal to 90% Co.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection] 26.02.2002[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection] 2002-05191[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 28.03.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The R-TM-B system permanent magnet which the crystal structure of this grain boundary phase [ it is the R-TM-B system permanent magnet with which the crystal structure consists of an R2TM14B intermetallic compound (rare earth elements, TM containing R:Y: transition metals) which is \*\*\*\*\* which serves as a magnetic phase from an R3TM alloy, and which mainly contains a grain boundary phase, and / near the interface of said magnetic phase and this grain boundary phase ] is mainly prismatic crystal structure, and this magnetic phase and this grain boundary phase adjust.

[Claim 2] It is the R-TM-B system permanent magnet according to claim 1 which Fe in TM of more than 50at% and said TM is [ the sum total of Nd and Pr in R ] more than 50at% in Fe or Co in said R2TM14B intermetallic compound, and is characterized by R being more than 90at% in said R3TM alloy.

[Claim 3] The R-TM-B system permanent magnet according to claim 1 which Co in more than 50at% and TM is [ Fe in TM ] more than 0.1at%, and is characterized by Co in TM being more than 90at% in said R3TM intermetallic compound in said R2TM14B intermetallic compound.

[Claim 4] Crystallographic orientation relationship [ / near the interface of said magnetic phase and said grain boundary phase ] is [Formula 1].

(001)磁性相//[001]粒界相かつ[110]磁性相//[110]粒界相 ... (A)

(001)磁性相//[110]粒界相かつ[110]磁性相//[001]粒界相 ... (B)

(001)磁性相//[221]粒界相かつ[110]磁性相//[111]粒界相 ... (C)

(001)磁性相//[111]粒界相かつ[100]磁性相//[110]粒界相 ... (D)

\*\* -- the R-TM-B system permanent magnet according to claim 1 to 3 which is expressed with a lot even if few, and is characterized by the include angle of a gap of this orientation relationship being less than 5 degrees.

[Claim 5] The R-TM-B system permanent magnet which said magnetic phase and said

grain boundary phase adjust on both sides of said interface including the magnetic phase whose crystal structure is \*\*\*\*\*, and the grain boundary phase whose crystal structure [ / near the interface with said magnetic layer ] is a prismatic crystal.

[Claim 6] The source of an R2TM14B intermetallic compound (rare earth elements, TM containing R:Y: transition metals) which demonstrates ferromagnetism, R2TM14B \*\*\*\*\* is deposited using the source of an R3TM alloy as a raw material. The manufacture approach of the R-TM-B system permanent magnet which raised the crystal magnetic anisotropy of said R2TM14B tetragonal phase near [ which furthermore deposited the R3TM prismatic crystal phase around this R2TM14B tetragonal phase, was made to adjust this R2TM14B tetragonal phase and this R3TM prismatic crystal phase, and was adjusted ] the interface.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the R-TM-B system permanent magnet which are a R-TM-B system permanent magnet raw material, R-TM-B system permanent magnet intermediate field, and a final product about a R-TM-B system permanent magnet (rare earth elements, TM containing R-Y: transition metals).

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** A R-TM-B system permanent magnet has outstanding magnetic properties, and is used for various applications. Although there are the various manufacture approaches in a R-TM-B system permanent magnet, there are a sintering process and a super-quenching method as the typical manufacture approach. After fabricating a sintering process in the configuration of arbitration, grinding an ingot with a specific presentation to single crystal impalpable powder with a mean particle diameter of several micrometers, and carrying out orientation of this in a field as indicated by JP,59-46008,A, it is an approach of sintering and obtaining a bulk-like magnet. A super-quenching method is an approach of depositing detailed crystal grain by super-quenching an alloy with a specific presentation by approaches, such as a chill roll method, changing it into an amorphous condition, and subsequently heat-treating as indicated by JP,60-9852,A. The magnet alloy obtained with the super-quenching method is usually powdered, and is used with the gestalt of a bond magnet by mixing with resin and generally, fabricating this. Furthermore, the approach of grinding and sintering quenching sheet metal is also used.

**[0003]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** With such a conventional technique, by repeating sample creation and evaluation and performing them, various kinds of conditions of a magnetic production process are optimized, and magnetic magnetic

properties are raised experientially. However, it is difficult to attain the fast improvement in magnetic properties by such experiential approach. Moreover, when the presentations of a permanent magnet differ, it is necessary to repeat sample creation and evaluation and to perform them, respectively.

[0004] This invention makes it a technical problem to offer the guide for designing the R-TM-B system permanent magnet which has the magnetic high engine performance.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Conventionally, the structure of the interface of magnetic magnetic properties, the main phase (magnetic phase) which determines coercive force especially, and a grain boundary interphase was strange. For this reason, with the conventional technique, magnetic magnetic properties are experientially raised by optimizing various kinds of conditions of a magnetic production process. Such experiential technique requires the time amount and costs for sample creation and evaluation upwards, and there is a limitation in improvement in a magnet property.

[0006] Then, this invention persons are not based on experiential technique, and as a result of searching for the fundamental problem how there should be any structure of an ideal interface, it sets into the various magnet ingredients in which the coercive force developmental mechanics of a nucleation mold is shown. The ease of a nucleation is dependent on the magnitude of a crystal magnetic anisotropy [ / near the outermost shell of a magnet phase ]. By controlling the value of the anisotropy constant  $K_1$  near the outermost shell more than the interior, equivalent, or it at least, a nucleation is controlled, and a header and as a result of advancing research further wholeheartedly, it comes to complete this invention for the ability of magnetic coercive force to be heightened.

[0007] This invention has the following element in the 1st view. The magnetic phase which the crystal structure mainly becomes from the R2TM14B intermetallic compound (rare earth elements, TM containing R:Y: transition metals) which is \*\*\*\*\*. The grain boundary phase which mainly consists of an R3TM alloy. The crystal structure of a grain boundary phase [ / near the interface of a magnetic phase and a grain boundary phase ] should be prismatic crystal structure. The magnetic phase and the grain boundary phase should have consistency. In the 2nd view, it sets to an R2TM14B intermetallic compound, and the sum total of Nd and Pr in R is more than 50at%. For TM, Fe in TM is more than 50at% at Fe or Co. It sets into an R3TM alloy and R is more than 90at%. In the 3rd view, it sets to an R2TM14B intermetallic compound, and Fe in TM is more than 50at%. Co in TM is more than 0.1at%. It sets to an R3TM intermetallic compound, and Co in TM is more than 90at%. In the 4th view, based on said 1st view,

crystallographic orientation relationship [ / near the interface of a magnetic phase and a grain boundary phase ] should be expressed with a lot, even if there is little following. The include angle of a gap of orientation relationship should be less than 5 degrees.

[0008]

[Formula 2]

- (001)磁性相//(001)粒界相かつ[110]磁性相//[110]粒界相 ... (A)
- (001)磁性相//(110)粒界相かつ[110]磁性相//[001]粒界相 ... (B)
- (001)磁性相//(221)粒界相かつ[110]磁性相//[11 $\bar{1}$ ]粒界相 ... (C)
- (001)磁性相//(111)粒界相かつ[100]磁性相//[1 $\bar{1}$ 0]粒界相 ... (D)

[0009] In the 5th view, the magnetic phase whose crystal structure is \*\*\*\*\* should be included. The grain boundary phase whose crystal structure [ / near the interface with a magnetic phase ] is a prismatic crystal should be included. The magnetic phase and the grain boundary phase should have consistency on both sides of an interface. Use the source of an R2TM14B intermetallic compound (rare earth elements, TM containing R:Y: transition metals) which demonstrates ferromagnetism, and the source of an R3TM alloy in the 6th view. Deposit R2TM14B \*\*\*\*\* . Deposit an R3TM prismatic crystal around an R2TM14B tetragonal phase (a part of perimeter or all). Raise the crystal magnetic anisotropy of the R2TM14B tetragonal phase near [ which was made to adjust an R2TM14B tetragonal phase and an R3TM prismatic crystal phase, and was adjusted ] the interface.

[0010] Here, the principle of this invention is explained by making into an example the R-TM-B system permanent magnet which mainly consists of a main phase (ferromagnetic phase) which consists of being an R2TM14B intermetallic compound (preferably single crystal object), and a grain boundary phase which consists of an R3TM alloy. In addition, although it is known that a B-rich phase (R1+ $\alpha$ TM4 B4), a R-TM metastable phase, the oxide formed in process and unescapable, carbide, etc. exist in a R-TM-B system permanent magnet besides the above-mentioned main phase and a grain boundary phase, these phases of the effect affect the magnetic properties of this permanent magnet are secondary compared with the two phase of this main phase and this grain boundary phase.

[0011] In a R-TM-B system permanent magnet, if Co is made to contain in TM, it is known that high relaxation and corrosion resistance of Curie temperature will improve, and it is a well-known technique to add Co of an amount suitable in a R-TM-B system permanent magnet for these purpose. except for an above-mentioned approach -- the mechanical alloying method, hot pressing, the hot-rolling method, and HDDR -- there are the various well-known manufacture approaches, such as law. However, regardless

of the manufacture approach, all R-TM-B system permanent magnets consist of two phases, even if there are few main phases which consist of a single crystal object of an R2TM14B intermetallic compound, and grain boundary phases which consist of an R3TM intermetallic compound.

[0012] If existence of a grain boundary phase is required for the manifestation of magnetic coercive force and R components required for formation of a grain boundary phase generally run short during a magnetic presentation, coercive force will decline. This is considered for it to become impossible for the two phase of R2TM14 B phase and an R3TM phase to live together by equilibrium, for ferromagnetic phases, such as R2TM17 phase, to deposit in the grain boundary of R2TM14 B phase instead, and for that to serve as an origin of reverse magnetic domain generating, to carry out flux reversal easily, and for coercive force to decline with lack of R component.

[0013] Moreover, in order to give practically sufficient coercive force for the R-TM-B system permanent magnet produced with the sintering process, it is shown clearly by micro observation of this interface by the transmission electron microscope that it is required for the main phase and the grain boundary phase to have touched by the smooth interface without a lattice defect. This reason is explained for that to serve as an origin of reverse magnetic domain generating, to carry out flux reversal easily, and for coercive force to decline if a lattice defect etc. exists in an interface.

[0014] this invention persons did the knowledge of there being the following troubles about a gestalt with the grain boundary phase desirable when making the outstanding magnetic properties which the R-TM-B system permanent magnet by the above-mentioned conventional technique has discover which constitutes this permanent magnet. Namely, although the knowledge about the existence of the defect of an interface with the presentation field, and the main phase and the grain boundary phase in which an R3TM grain boundary phase exists was acquired, it was not known for the Prior art about the crystal structure and the desirable orientation relationship with the main phase of an R3TM grain boundary phase. For this reason, it was impossible to have made the magnetic properties which controlled the micro structure of a R-TM-B system permanent magnet with a specific presentation, and were excellent discover. Instead, with the conventional technique, magnetic magnetic properties were experientially raised by optimizing various kinds of conditions of a magnetic production process.

[0015] That is, since the structure of the interface of magnetic magnetic properties, the main phase which determines coercive force especially, and a grain boundary interphase was strange, it means that various processings (for example, heat treatment etc.)

considered to change the structure of an interface are performed to a magnet, and the condition of an interface had controlled the magnet property with the black box. Although such a way was convenient when optimizing the manufacture conditions of the magnet of each presentation, it was very difficult to raise a magnet property further, with no guide on ingredient development how there should be any structure of an ideal interface.

[0016] this invention persons did the knowledge of the magnetic properties which were excellent when the grain boundary phase which consists of an R3TM intermetallic compound (Co in TM is more than 90at%) which has the crystal structure of a prismatic crystal in the grain boundary of all the R-TM-B system permanent magnets containing Co existed and the main phase and the grain boundary phase had touched by the interface mutually being acquired, as a result of performing micro analysis of the grain boundary phase of various R-TM-B system permanent magnets using a transmission electron microscope (TEM).

[0017] moreover, this invention persons about the structure of the interface of the grain boundary phase of a R-TM-B system permanent magnet and the main phase (R2TM14 B phase) in which an R3TM grain boundary phase with the above-mentioned prismatic crystal structure exists The result observed in the detail with the high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM), the scanning tunneling microscope, etc., a microstructure is controlled so that the main phase and a grain boundary phase have specific crystallographic orientation relationship [ near the interface ], and the thing which the bi-phase adjusts and to which it comes suddenly, and it is alike and magnetic properties become the highest is found out.

[0018] With reference to drawing 1 , drawing 2 (A), and (B), a difference of distribution of a crystal magnetic anisotropy [ / near the interface ] is explained by the case where the main phase (ferromagnetic phase) and the grain boundary phase have consistency by the interface, and the case where it does not have consistency. In drawing 1 or drawing 2 (A), and (B), the "outermost shell" of an axis of abscissa shows the location of the atomic layer of the outermost part of the main phase, and "the 2nd layer" and the "3rd layer" are counted toward the interior from an outermost shell location, respectively, and shows the location of the 2nd and the 3rd atomic layer. The distance from an outermost shell shows the location which can disregard a long distance and the effect from an interface in the n-th layer. An axis of ordinate shows the magnitude of the uniaxial anisotropy constant K1 (the strength of a crystal magnetic anisotropy is shown) of the main phase among the graph of drawing 1 , and the sense of the spontaneous magnetization of the main phase is stabilized in the direction of an easy



axis (c-axis), so that the value of  $K_1$  is large. Moreover, among drawing 1, an example (this invention) shows the calculated value of  $K_1$  in the conditions which the main phase and the grain boundary phase adjust by the interface, as shown in drawing 2 (A), and as it shows the example of a comparison to drawing 2 (B), it shows the calculated value of  $K_1$  in case there is mismatching of an interface etc. by lack of a grain boundary phase etc.

[0019] With reference to drawing 1, in the example of a comparison, the magnitude of an anisotropy constant  $K_1$  changes a lot, and the value of  $K_1$  in an outermost shell is falling remarkably compared with the interior with the distance from an interface. On the other hand, in an example, with the distance from an interface, the magnitude of an anisotropy constant  $K_1$  seldom changes, but the anisotropy constant  $K_1$  is going up in an outermost shell phase rather. Therefore, since according to the example of a comparison the energy which the nucleation of a reverse magnetic domain takes in an outermost shell falls locally and a nucleation and flux reversal become easy, magnetic coercive force declines. On the other hand, according to the example, rather, since it is higher than the interior, the nucleation of a reverse magnetic domain [ in / in  $K_1$  in an outermost shell / an interface ] is controlled, and, as a result, magnetic coercive force increases.

[0020]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of desirable operation of this invention is explained taking the case of a sintering process. Also in the manufacture approach of other well-known R-TM-B system permanent magnets, it is the same as that of a sintering process about the concrete approach of discovering the structure of a desirable interface.

[0021] As a raw material, the R-TM-B alloy of a well-known presentation which is indicated by JP,59-46008,A can be used. If the sum total of Nd and Pr in R is less than [ 50at% ], since the magnetic coercive force and the residual magnetization which are obtained will fall remarkably, more than its 50at% is desirable, and in order that the sum total of Nd and Pr in R may raise coercive force, it is also desirable [ the sum total ] to permute a part of Nd by Dy or Tb. Although TM is Fe or Co, since the magnetic coercive force and the residual magnetization which will be obtained if Fe in TM is less than [ 50at% ] fall, more than 50at% of Fe in TM is desirable. Moreover, it is desirable to make Co in TM more than 0.1at% in order to raise Curie temperature and to improve corrosion resistance. In addition, it is also possible to add alloying elements other than the above for the various purpose.

[0022] A still more desirable permanent magnet has the main phase which the crystal

structure becomes from the single crystal object of the R2TM14B intermetallic compound (it is the rare earth elements containing R:Y, the sum totals of Nd and Pr in R are more than 50at%, TM:Fe, and Co, and Co in more than 50at% and TM is more than 0.1at% for Fe in TM) which is \*\*\*\*\*, and the R3TM intermetallic compound (Co in TM is more than 90at%) whose crystal structure is a prismatic crystal.

[0023] The presentation of an average of a permanent magnet needs to be the presentation range of R2TM14 B phase and an R3TM phase (for Co in TM to be more than 90at%) where a two phase can live together at least. What is necessary is just to set the presentation range to TM as the remainder Lord B:2 - 40at% R:8 - 30at% at this. Preferably, the presentation range is made into less than [ Co:50at% ] Fe:40 - 90at% B:2 - 40at% R:8 - 30at%. Furthermore, what is necessary is just to set the presentation range to TM as the remainder Lord B:5 - 40at% R:11 - 50at% preferably. What is necessary is just to set the presentation range to TM as the remainder Lord B:6.5 - 9at% R:12 - 16at% more preferably. What is necessary is just to set the presentation range to TM as the remainder Lord B:7 - 8at% R:12 - 14at% much more preferably. Moreover, the R-TM-B alloy to be used does not necessarily need to consist of a single necessary presentation, and after it grinds the alloy of a different presentation, it can mix, and it can also be adjusted and used for a necessary presentation.

[0024] Moreover, in the main phase, the so-called half-\*\*\*\* elements, such as C, Si, and P, may permute the great portion of the great portion of [ a part thru/or ]. for example, the case where B is permuted by C -- B1-xCx -- however, x is preferably good to at least 0.8.

[0025] Well-known approaches, such as the casting grinding method, the quenching sheet metal grinding method, a super-quenching method, a direct reduction diffusion method, the hydrogen content collapsing method, and the atomizing method, can be suitably chosen as the approach of using a R-TM-B alloy as powder. By setting mean particle diameter of alloy powder to 1 micrometers or more, powder cannot react easily with the oxygen in atmospheric air etc., it is hard coming to oxidize, and the magnetic properties after sintering improve. Moreover, sintered density becomes high and is desirable by setting mean particle diameter to 10 micrometers or less. The range of more desirable mean particle diameter is 1-6 micrometers.

[0026] It presses carrying out powder supply of the obtained alloy powder into metal mold, and carrying out orientation in a field. In this case, it is also desirable to add a binder to alloy powder in order to raise \*\*\*\*\* of alloy powder and to make powder supply easy, and to perform a spray granulation as indicated by JP,8-20801,A, for example. Or it is also possible to add a binder to alloy powder and to fabricate a

complicated configuration article by the metal injection mold method as indicated by JP,6-77028,A. When these binders are used, it is desirable to remove the binder contained in a Plastic solid before sintering by the pyrolysis.

[0027] The acquired Plastic solid is sintered in a vacuum or the inert gas except nitrogen. Although sintering conditions are suitably selected according to a presentation and particle size of R-TM-B alloy powder, 1 - 4 hours is desirable at 1000-1180 degrees C, for example. The cooling rate after sintering is important when controlling the crystal structure of a grain boundary phase. That is, at sintering temperature, the grain boundary phase is the liquid phase, and if the cooling rate from sintering temperature is too early not much, it becomes [ include many lattice defects or ] amorphous and is not desirable [ a grain boundary phase ].

[0028] In order for a grain boundary phase to take prismatic crystal structure, as for the cooling rate from sintering temperature, it is desirable that it is within the limits of 10-200 degrees C / min. Thus, by spending many hours on cooling enough, it becomes possible to take the regular crystal structure at the time of cooling, without a liquefied grain boundary phase becoming supercooling. A grain boundary phase is not amorphous, as a result of the physical relationship of the atoms in the interface of the main phase and a grain boundary phase becoming regular and maintaining both adjustment by taking prismatic crystal structure, possibility that an interface will serve as an origin of reverse magnetic-domain generating decreases, and high coercive force is realized. The range of the cooling rate after more desirable sintering is 20-100 degrees C / min.

[0029] for acquiring the effectiveness of the adjustment of an interface -- the near interface of the main phase and a grain boundary phase -- at most -- the crystal structure of a grain boundary phase should just be face centered cubic structure in the range of a number atomic layer. Moreover, generally the main phase is formed earlier than a grain boundary phase, since the crystal grain which constitutes the main phase is a single crystal, when the main phase and the grain boundary phase have consistency, the crystal magnetic anisotropy in crystal grain becomes high until it results [ from the interior of crystal grain ] in an outer shell, and high coercive force is acquired.

[0030] As for a ferromagnetic crystal grain, in this invention, it is desirable that the part or all is surrounded by the grain boundary phase. As for the diameter of crystal grain of the main phase, it is desirable that it is in the range of 10nm - 500 micrometers. In the case of a sintering process, it changes with 10-30 micrometers, and, in a super-quenching method, the range of the more desirable diameter of crystal grain changes from 20-100 etc.nm etc. by each process. Moreover, since magnetic coercive force will decline if a grain boundary without a grain boundary phase, a twin crystal

grain boundary, or a sludge exists in the main phase, as for the main phase, it is desirable that it is a single crystal.

[0031] In order to control still more ideally the physical relationship of the atoms in the interface of the above-mentioned main phase and a grain boundary phase, it is required to limit the crystallographic orientation relationship of the main phase and a grain boundary phase. Here, the semantics of a crystallographic notation is explained. Notation "[hkl]" expresses the direction of a normal with Miller indices perpendicular to the crystal face expressed with h, k, and l. Moreover, the "main phase" written in the small alphabetic character at the lower right of notation "[hkl]" and a "grain boundary phase" show that each direction is the thing of the main phase or a grain boundary phase. For example, notation "[001] main phase" expresses the direction of the c-axis of the R2TM14 B phase which is the main phase. Notation "/" described between the direction characteristics of a lot shows that these direction vectors are mutually parallel. [0032] next, a notation -- the place which "(hkl) the "main phase" and the "grain boundary phase" which "expressed the crystal face where Miller indices are expressed with h, k, and l, and were described in the small letter, and notation "/" mean is the same as the case of a direction. Here, in the direction about the same phase, and the notation of the crystal face, the Miller indices used show not the generalized characteristic but specific crystal orientation thru/or the crystal face.

[0033]

[Formula 3]

記号“(221)粒界相”と記号“ $[11\bar{1}]$ 粒界相”

[0034] The reason the specific orientation relationship in an interface raises magnetic properties is as follows. That is, near the interface of the main phase, the crystal field around R atom which has determined the crystal magnetic anisotropy of the main phase change in response to the effect of the atomic arrangement of the adjoining grain boundary phase. Since R atom of an R3TM grain boundary phase and R atom in the main phase are in the physical relationship which strengthens the above-mentioned crystal magnetic anisotropy when the crystal orientation of an R3TM grain boundary phase is one bearing of the combination of following (A) - (D), the crystal magnetic anisotropy near the interface of the main phase increases. Consequently, reverse magnetic-domain generating near the grain boundary becomes difficult, and since flux reversal cannot be carried out easily, it is thought that coercive force improves.

[0035]

[Formula 4]

- (001)主相//(001)粒界相かつ[110]主相//[110]粒界相 ... (A)  
 (001)主相//(110)粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 ... (B)  
 (001)主相//(221)粒界相かつ[110]主相//[111]粒界相 ... (C)  
 (001)主相//(111)粒界相かつ[100]主相//[110]粒界相 ... (D)

[0036] In the above-mentioned explanation, the atom of the grain boundary phase which affects the crystal field of R atom in the main phase is an atom near the interface which adjoins the main phase. therefore, this invention -- setting -- the orientation relationship of the main phase of the crystal structure above of a grain boundary phase, and a grain boundary phase -- the near interface of a bi-phase -- at most -- what is necessary is to just be materialized in the range of a number atomic layer

[0037] As an approach of making a grain boundary phase appearing in specific orientation relationship, there is the approach of controlling the cooling rate after sintering. That is, when an R3TM grain boundary phase cools the temperature requirement to 800 degrees C which is in a liquid phase condition, as mentioned above 300 degrees C or less to which atomic diffusion becomes very slow with the cooling rate of 10-200 degrees C / min, the main phase and a grain boundary phase with adjustable specific orientation relationship can be deposited near the interface with the main phase. This is for the grain boundary phase of prismatic crystal structure to grow so that the interface to which surface energy has the lowest crystal orientation in the front face of the main phase of a solid state may be formed. More desirable cooling rates are 20-100 degrees C / min.

[0038] In this case, since the ratio of the lattice constant of a bi-phase changes with the component element of the main phase and a grain boundary phase, or differences in a presentation, crystal orientation may shift a little. However, since the include angle of this gap is at most less than 5 degrees, even if it shifts, there can be little effect which it has on the crystal field of R atom in the main phase, and can discover expected effectiveness.

[0039] It is also effective in control of interface structure to heat-treat the magnet once obtained with the sintering process, the super-quenching method, etc. other than control of the cooling rate from an elevated temperature in the temperature region whose diffusion of the atom in a grain boundary phase is 300-800 degrees C below the easy melting point. Also in this case, the energy of an interface serves as driving force, rearrangement of the crystal structure of a grain boundary phase takes place near the interface with the main phase, and an adjustable interface is realized. The desirable cooling rates after heat treatment are 10-200 degrees C / min.

[0040] As mentioned above, although the gestalt of operation has been explained mainly

taking the case of a sintering process, also in the manufacture approach of other R-TM-B system permanent magnets, it is completely the same as that of a sintering process about the manifestation approach of the structure of a desirable interface.

[0041] a sintered compact [ the permanent magnet ingredient with the outstanding magnetic properties acquired by the above-mentioned approach ] -- \*\* -- after giving predetermined dimensional accuracy by a grinding process etc., in the case of a bulk magnet, required surface treatment can be performed, and it can magnetize and use for it. In this case, in order to ease the effect of processing distortion, heat-treating after processing is also a desirable operation gestalt. After fabricating by mixing the obtained magnetic powder with resin, in the case of a bond magnet, if required, surface treatment can be performed, and it can magnetize and use it.

[0042] As for the value of the anisotropy constant  $K_1$  near the outermost shell of a ferromagnetic phase, in the permanent magnet based on [anisotropy constant] this invention, it is desirable that they are the interior, an EQC, or more than it. The EQC in this case is at least 50% or more of a value in the interior. It is desirable that the crystal magnetic anisotropy in the outermost shell section of a ferromagnetic particle is strengthened compared with the crystal magnetic anisotropy of the outermost shell section of this ferromagnetic particle in case a grain boundary phase does not exist.

[0043] In the permanent magnet which has [distribution of a crystal magnetic anisotropy], and the specific crystal structure which is not amorphous, and consists of the metal which is a ferromagnetic, an alloy, or at least one sort of crystal grain of an intermetallic compound in a room temperature, it is desirable for the crystal magnetic anisotropy in the outermost shell location of this crystal grain to be equivalent to the interior of crystal grain (core) which can disregard the effect of the crystal grain exterior, or to improve, and not to decrease greatly compared with the interior. In order to acquire practical coercive force, as for the crystal magnetic anisotropy in the outermost shell location of crystal grain, it is desirable that it is more than one half of the crystal magnetic anisotropy of the interior which can disregard the effect of the crystal grain exterior.

[0044] It is desirable to consist of at least 2 of the grain boundary phase which exists in the form which serves as the main phase which has the specific crystal structure which are not the surrounded main phase and a [isolation structure] amorphous substance, and consists of the metal which is a ferromagnetic, an alloy, or an intermetallic compound in a room temperature from a metal, an alloy, or an intermetallic compound, and encloses the perimeter of the main phase phases. When a grain boundary phase surrounds a part thru/or all of a ferromagnetic phase (ferromagnetic particle) that

constitutes the main phase, the improvement in coercive force is found. It is desirable that the ferromagnetic phase (ferromagnetic particle) is surrounded by the grain boundary phase more than one half.

[0045] [-- the main phase and a grain boundary phase are desirable -- put together -- in] this invention, what has the property which was excellent as a main phase of a permanent magnet is good, a metal desirable as a main phase, an alloy, or an intermetallic compound has high saturation magnetization, and, specifically, what has a Curie temperature high enough above a room temperature is good.

[0046] As for a metal desirable as a grain boundary phase, an alloy, or an intermetallic compound, in this invention, what has that easy you have the melting point of the main phase, the melting point lower than catabolic rate, or catabolic rate, and make it spread around the main phase by heat treatment more highly than a room temperature is good. Moreover, as for the atom which constitutes a grain boundary phase, what acts as a cation to the outermost shell atom of the main phase, and raises the crystal magnetic anisotropy of the main phase is desirable. In the crystal structure of the grain boundary phase which deposits the crystal which includes the source of a cation in the grain boundary phase part which adjoins a ferromagnetic particle at least especially, and adjoins a ferromagnetic phase, it is desirable to locate a cation in the direction in which 4 f-electrons clouds of rare-earth-elements ion located in the outermost shell of a ferromagnetic particle are extended. If the metal which fulfills the conditions of the alloy above besides R in R3TM is illustrated, they will be more than kinds, such as Be, Mg, calcium, Sr, Ba, all transition-metals elements (Zn and Cd are included), and aluminum, Ga, In(s), Ta, Sn, Pb(s). Moreover, it is more than a kind of Be, Mg, aluminum, Si, P, calcium, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Ba, Hf, Ta, Ir, and Pb. Moreover, although the alloy of these metals or an intermetallic compound can also serve as a grain boundary phase, the example given above does not limit the applicability of this invention.

[0047] As for the combination of the above-mentioned main phase and a grain boundary phase, what lives in a temperature region with a bi-phase together in a balance like for example, the SmCo5 main phase and Y grain boundary phase is desirable. Moreover, when the main phase and the 2nd phase react, the 3rd desirable phase may be formed in a grain boundary so that an intermetallic-compound phase (gamma-FeZn) may be formed, for example at the reaction of the Sm2Fe17N3 main phase and Zn phase. In the case of the latter, the 3rd phase turns into a grain boundary phase as used in the field of this invention.

[0048] In [range of additional trace elements] this invention, in order to raise the

adjustment of the main phase and a grain boundary phase, thru/or in order to raise magnetic properties, it is a desirable operation to mainly add a metallic element or metalloid element in a minute amount. The wettability of an interface is raised, or the above-mentioned additional trace elements carry out concentration maldistribution at a grain boundary phase, are diffused in a mismatching interface location, adjust the lattice constant of a grain boundary phase, lower surface energy, and have the effectiveness which raises the adjustment of an interface, and its magnetic coercive force improves as the result.

[0049] Although there are C, N, aluminum, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, above-mentioned metallic elements other than these, etc. preferably [ the element which may dissolve in a grain boundary phase ] as additional trace elements which carry out the above-mentioned work, the example given above does not limit the applicability of this invention. Since the residual magnetic flux density of a magnet good less than [ 1.0wt% ] is obtained at a rate of as opposed to the whole magnet in the addition of the element added for the above-mentioned purpose and effectiveness predetermined at more than 0.05wt% is acquired, 0.05 - 1.0wt% of the range of an addition is desirable. The more desirable range is 0.1 - 0.5wt%. The addition approach of additional trace elements can choose adding later etc. as a hardener suitably according to the magnetic manufacture approach by the powder metallurgy-technique made to contain from the start.

[0050] As for the crystal structure of a [crystal structure of magnetic phase and grain boundary phase] grain boundary phase, it is desirable to resemble the crystal structure of a magnetic phase. Furthermore, it is desirable that the crystal structure of a grain boundary phase and the crystal structure of a magnetic phase are in specific orientation relationship. By this, the adjustment of the specific atom by the side of a grain boundary phase and the specific atom by the side of the main phase increases. In the permanent magnet which consists of a main phase which consists of a tetragonal R2TM14B intermetallic compound (the rare earth elements, TM:Fe, or Co containing R:Y), and a grain boundary phase which consists of an R3TM alloy especially, it is desirable that the crystal structure of this grain boundary phase [ / near the interface of this main phase and this grain boundary phase ] is prismatic crystal structure. Furthermore, it is desirable that crystallographic orientation relationship [ about indices of crystal plane and a bearing characteristic / near the interface of this main phase and this grain boundary phase ] is either of the combination of above-mentioned (A) - (D).

[0051] Moreover, in the permanent magnet which consists of a main phase which consists of a tetragonal R2TM14B intermetallic compound (the rare earth elements,



TM:Fe, or Co containing R:Y), and a grain boundary phase which consists of a R-TM alloy, it is desirable that the crystal structure of this grain boundary phase [ / near the interface of this main phase and this grain boundary phase ] is face centered cubic structure. Furthermore, it is desirable that crystallographic orientation relationship [ about a direction vector and indices of crystal plane / near the interface of this main phase and this grain boundary phase ] is either of the combination of following (E) - (G).  
[0052]

[Formula 5]

(001)主相//[110]粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 ... (E)  
 (001)主相//[221]粒界相かつ[110]主相//[11 $\bar{1}$ ]粒界相 ... (F)  
 (001)主相//[111]粒界相かつ[100]主相//[1 $\bar{1}$ 0]粒界相 ... (G)

[0053] When the grain boundary phase which consists of a grain boundary phase which consists of an R3TM alloy, and a R-TM alloy lives together, as for each crystallographic orientation relationship, it is desirable that it is either of the combination of either of the combination of (D) and (above-mentioned A) above-mentioned (E) - (G).

[0054] Most amorphous substances of a grain boundary phase may be [ that the atoms near the interface with the main phase (at most number atomic layer) should just be the main phase side and adjustment ] partially [ amorphously and ] amorphous. The same is said of the main phase. Moreover, although effectiveness is acquired when a part of interface is adjustment, it is desirable that more than one half of an interface is adjustment. Moreover, although there is no lattice defect near [ the ] the interface, a continuity is maintained and the regular thing of the main phase and a grain boundary phase is desirable, there may be a lattice defect in part. In addition, in an interface, it is desirable that the main phase and the grain boundary phase have consistency 50% or more.

[0055] In the permanent magnet based on this invention, it is [ that a ferromagnetic phase should just be what shows practical coercive force under a certain conditions ] possible to constitute more than from a kind of a metal, an alloy, an intermetallic compound, semimetal, and other compounds. Moreover, the principle of this invention is applied to an intermediate-field pan from a permanent magnet raw material to the permanent magnets and those manufacture approaches as a final product. For example, as a permanent magnet raw material, there is powder obtained by the casting grinding method, the quenching sheet metal grinding method, the super-quenching method, the direct reduction process, the hydrogen content collapsing method, and the atomizing method. There are quenching sheet metal which it is ground and is used as the raw

material of powder metallurgy processing as intermediate field, and an amorphous object (part or all) which heat-treats and a part or all crystallizes. As a permanent magnet which is a final product, there are a magnet which bulk-ized those powder with sintering or bond, a casting magnet, a cold workable magnet, a thin film magnet according to the sputtering method, the ion plating method, PVD, or a CVD method further, etc. furthermore -- as a permanent magnet raw material or a final product -- as the manufacture approach of a permanent magnet -- the mechanical alloying method, hot pressing, the hot-forming method, between heat and a cold rolling process, and HDDR -- there are law, an extrusion method, the Diapp setting method, etc., and it is not limited especially. The R-TM-B system permanent magnet based on this invention is used for a motor, medical-application MRI equipment, a loudspeaker, etc.

[0056]

[Example] It loaded with Remainder Fe and the raw material which consists of an unescapable impurity into the quartz tube with the  $\phi 0.3\text{mm}$  diameter of an orifice B6.5at% Co3.0at% [example 1] Nd13.0at%, the RF dissolution was carried out in Ar gas ambient atmosphere, the molten metal was injected and quenched on the front face of the copper roll which rotates by roll peripheral-velocity 20 m/s, and the super-quenching thin band was obtained. After grinding the mesh of 300 micrometers of apertures of an eye for this coarsely to whole-quantity \*\*\*\*, heat treatment of 600 degrees C and 30min was performed in Ar ambient atmosphere, and it cooled to the room temperature with the cooling rate of 100 degrees C / min. The wafer of the obtained magnet powder was sampled, the sample for transmission electron microscopes was produced by the ion milling in Ar, as a result of observing, the average diameter of crystal grain was 78nm, and the grain boundary phase was the Nd<sub>3</sub>Co alloy of prismatic crystal structure with a thickness of 4nm. The magnetic properties after magnetization of the obtained magnet powder are shown in Table 1.

[0057] As a result of sampling the wafer of the coarse-grinding powder of the super-quenching thin band obtained in the [example 1 of comparison] example 1 as it was and observing with a transmission electron microscope, the average diameter of crystal grain was 74nm, and the grain boundary phase was an amorphous Nd-Fe-Co alloy with a thickness of 3nm. The magnetic properties after magnetization of the obtained magnet powder are shown in Table 1.

[0058]

[Table 1]

	粒界相の 結晶構造	磁気特性			
		Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)	iHc (kOe)	bHc (kOe)
実施例1	斜方晶	8.4	11.8	12.9	6.4
比較例1	非晶質	6.8	7.9	5.8	3.2

[0059] When the diameter of crystal grain is almost the same and the crystal structure of a grain boundary phase compares the magnetic properties of an amorphous substance or the R-TM-B system permanent magnet of prismatic crystal structure so that clearly from the result of Table 1, it turns out that the magnetic properties the thing of prismatic crystal structure excelled [ magnetic properties ] especially in the field of coercive force are discovered.

[0060] Co3.0at%, B7.0at%, the RF dissolution of Remainder Fe and the raw material which consists of an unescapable impurity was carried out in Ar gas ambient atmosphere, and the alloy was ingoted [example 2] Nd14.0at%. Next, after carrying out coarse grinding of this alloy, the jaw crusher and the disc mill ground to 420 micrometers or less, further, jet mill grinding was carried out and powder with a mean particle diameter of 3 micrometers was obtained. The pressure of 1.5 Ton/cm<sup>2</sup> was applied and fabricated in the depth direction, having carried out powder supply of the obtained impalpable powder into 15mm long and a 20mm wide dice, and carrying out orientation in the field of 11kOe. Sintering held for 2 hours was performed, after taking out a Plastic solid, further, it cooled to 800 degrees C at the rate of 200 degrees C / min after the completion of sintering, and a temperature up is carried out to 1100 degrees C in a vacuum, and the sintered magnet was obtained [ it cooled to 300 degrees C at the rate of 100 degrees C / min after that, subsequently Ar was introduced it cooled to the room temperature, and ]. Although the dimension of the obtained sintered compact decreased rather than the Plastic solid by contraction, a crack, cracking, deformation, etc. were not seen at all. Next, after holding 2h of magnets after sintering at 500 degrees C among a vacuum, it cooled to the room temperature at the rate of 20 degrees C / min. The magnetic properties after magnetization of the obtained sintered magnet are shown in Table 2.

[0061] Moreover, the wafer of the obtained magnet was sampled, the sample for transmission electron microscopes was produced by the ion milling in Ar, as a result of observing, the average diameter of crystal grain was 12 micrometers, and the grain boundary phase was the Nd<sub>3</sub>Co intermetallic compound of prismatic crystal structure

with a thickness of 120nm. Moreover, as a result of analyzing the crystal orientation of the grain boundary phase near an interface with the main phase by the limit visual field electron diffraction image, it turned out by almost all the observation part that it has one orientation relationship of above-mentioned (A) - (D).

[0062] As a result of sampling the magnet after sintering obtained in the [example 2 of comparison] example 2, without heat-treating and observing it by the object for transmission electron microscopes, the average diameter of crystal grain was 12 micrometers, and the grain boundary phase was the Nd<sub>3</sub>Co intermetallic compound of prismatic crystal structure with a thickness of 120nm. However, as a result of analyzing the crystal orientation of the grain boundary phase near an interface with the main phase by the limit visual field electron diffraction image, specific orientation relationship was not able to be found out. The magnetic properties after magnetization of the obtained sintered magnet are shown in Table 2.

[0063]

[Table 2]

	磁気特性			
	Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MG0e)	iHc (kOe)	bHc (kOe)
実施例2	13.4	42.5	16.1	14.2
比較例2	11.8	34.7	7.6	6.1

[0064] When the diameter of crystal grain is almost the same, and compares the magnetic properties of the R-TM-B system permanent magnet of the prismatic crystal structure where the crystal structure of a grain boundary phase is the same so that clearly from the result of Table 2 and there is specific orientation relationship in the main phase and the grain boundary phase of the near, it turns out that magnetic properties excellent in especially the field of coercive force are discovered.

[0065]

[Effect of the Invention] According to this invention, a guide is offered in order to design the R-TM-B system permanent magnet which has the high MAG engine performance (especially coercive force). Although the structure of the interface of the main phase and grain boundary interphase which determine coercive force was strange conventionally,

when structure of the ideal interface for raising coercive force was clarified by this invention, while the guide of development of a new R-TM-B system permanent magnet is offered, the further improvement in the coercive force of the existing R-TM-B system permanent magnet is attained. Consequently, discovery of a new magnet ingredient becomes easy and utilization of the R-TM-B system permanent magnet which is not used since coercive force is low until now is also attained.

[0066] Possibility that an interface will serve as an origin of reverse magnetic domain generating can decrease, and the R-TM-B system permanent magnet by this invention can acquire high coercive force, as a result of the physical relationship of the atoms in the interface of the main phase and a grain boundary phase becoming regular and maintaining both adjustment. Moreover, the R-TM-B system permanent magnet by this invention is the magnet ingredient with outstanding magnetic properties whose coercive force gave specific orientation relationship to the ferromagnetic phase and the grain boundary phase, and raised the crystal magnetic anisotropy near the interface of the main phase by strengthening the crystal field of R atom in the main phase near the interface, consequently improved since reverse magnetic domain generating near the grain boundary was not able to be closed if , and it was not able to carry out flux reversal easily.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing for explaining the distance from an interface, and the relation of a crystal magnetic anisotropy, and a white round head shows the uniaxial anisotropy constant  $K_1$  of an example, and a black dot shows the uniaxial anisotropy constant  $K_1$  of the example of a comparison.

[Drawing 2] (A) is the model Fig. showing signs that the main phase and the grain boundary phase have consistency, and the model Fig. showing signs that the (B) main phase and the grain boundary phase do not have consistency.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273920

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04 H
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00 3 0 3 D
	38/10	38/10
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08 B

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-95477

(22) 出願日 平成10年(1998)3月23日

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年3月10日  
 (社) 日本物理学会発行の「日本物理学会講演概要集第  
 53巻第1号第3分冊」に発表

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 榎田 顕

大阪府三島郡本町江川2丁目15番17号 住  
友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 山下 治

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号  
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

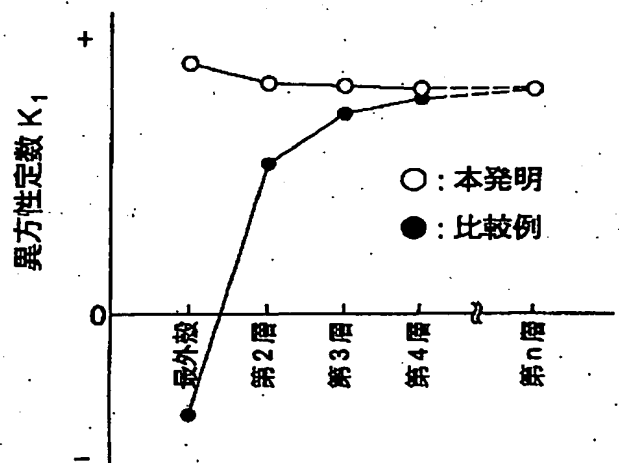
(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

(54) 【発明の名称】 R-TM-B系永久磁石

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高磁気性能を有するR-TM-B系永久磁石を開発するための指針を提供すること。

【解決手段】  $R_2TM_{14}B$ 磁性相と $R_3TM$ 粒界相の界面近傍における粒界相が斜方晶構造を有し、磁性相と $R_3TM$ 粒界相が整合しているR-TM-B系永久磁石。また、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、R中のNdとPrの合計が50at%以上、TMはFeまたはCoでTM中のFeが50at%以上であり、 $R_3TM$ 合金において、Rが90at%以上である。また、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、TM中のFeが50at%以上、TM中のCoが0.1at%以上であり $R_3TM$ 金属間化合物において、TM中のCoが90at%以上である。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM$ :遷移金属)からなる主として磁性相と、 $R_3TM$ 合金からなる主として粒界相を含む $R-TM-B$ 系永久磁石であって、前記磁性相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が斜方晶構造であって、該磁性相と該粒界相が整合している $R-TM-B$ 系永久磁石。

【請求項2】前記 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、 $R$ 中の $Nd$ と $Pr$ の合計が50at%以上、前記 $TM$ は $Fe$ または $Co$ で $TM$ 中

- \*10
- (001)磁性相//(001)粒界相かつ[110]磁性相//[110]粒界相 … (A)
  - (001)磁性相//(110)粒界相かつ[110]磁性相//[001]粒界相 … (B)
  - (001)磁性相//(221)粒界相かつ[110]磁性相//[111]粒界相 … (C)
  - (001)磁性相//(111)粒界相かつ[100]磁性相//[110]粒界相 … (D)

の少なくとも一組で表され、かつ該方位関係のずれの角度が $5^\circ$ 以内であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一に記載の $R-TM-B$ 系永久磁石。

【請求項5】結晶構造が正方晶である磁性相と、前記磁性層との界面近傍における結晶構造が斜方晶である粒界相と、を含み、前記磁性相と前記粒界相が前記界面を挟んで整合している $R-TM-B$ 系永久磁石。

【請求項6】強磁性を発揮する $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM$ :遷移金属)源と、 $R_3TM$ 合金源を原料として用い、 $R_2TM_{14}B$ 正方晶を析出し、さらに該 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の周囲に $R_3TM$ 斜方晶相を析出して該 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相と該 $R_3TM$ 斜方晶相を整合させ、整合した界面近傍の前記 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の結晶磁気異方性を高めた $R-TM-B$ 系永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $R-TM-B$ 系永久磁石( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM$ :遷移金属)に関し、 $R-TM-B$ 系永久磁石原料、 $R-TM-B$ 系永久磁石中間体及び最終製品である $R-TM-B$ 系永久磁石に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $R-TM-B$ 系永久磁石は優れた磁気特性を持ち、様々な用途に使用されている。 $R-TM-B$ 系永久磁石には種々の製造方法があるが、代表的な製造方法としては焼結法と超急冷法がある。焼結法は、例えば特開昭59-46008号に開示されているように、特定組成を持つインゴットを平均粒径数 $\mu m$ の単結晶微粉末に粉砕し、これを磁界中で配向しながら任意の形状に成形した後、焼結してバルク状の磁石を得る方法である。超急冷法は、例えば特開昭60-9852号に開示されているように、特定組成を持つ合金を、ロール急冷法などの方法で超急冷してアモルファス状態にし、ついで熱処理を行うことで微細な結晶粒を析出させる方法である。超急冷法で得られた磁石合金は通常粉末状であり、一般的にこれを樹脂と混合して成形することによりボンド磁石の形態で使用する。

\* の $Fe$ が50at%以上であり、

前記 $R_3TM$ 合金において、 $R$ が90at%以上であることを特徴とする請求項1記載の $R-TM-B$ 系永久磁石。

【請求項3】前記 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、 $TM$ 中の $Fe$ が50at%以上、 $TM$ 中の $Co$ が0.1at%以上であり前記 $R_3TM$ 金属間化合物において、 $TM$ 中の $Co$ が90at%以上であることを特徴とする請求項1記載の $R-TM-B$ 系永久磁石。

【請求項4】前記磁性相と前記粒界相の界面近傍における結晶学的方位関係が、

## 【化1】

さらに、急冷薄板を粉砕して焼結する方法も用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような従来技術では、試料作成及び評価を繰り返し行うことにより、磁石の製造工程の各種の条件を最適化し、経験的に磁石の磁気特性を向上させている。しかし、このような経験的な方法では、飛躍的な磁気特性向上を達成することが困難である。また、永久磁石の組成が異なる場合、それぞれ試料作成及び評価を繰り返し行う必要がある。

【0004】本発明は、高い磁気性能を有する $R-TM-B$ 系永久磁石を設計するための指針を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】従来、磁石の磁気特性、なかでも保磁力を決定する主相(磁性相)、粒界相間の界面の構造が未知であった。このため、従来技術では、磁石の製造工程の各種の条件を最適化することで、経験的に磁石の磁気特性を向上させている。このような経験的な手法は、試料作成及び評価のための時間及び費用がかかる上に、磁石特性の向上には限界がある。

【0006】そこで、本発明者らは、経験的な手法に依拠せず、理想的な界面の構造はどうあるべきかという根本的な問題を探求した結果、核生成型の保磁力発生機構を示す種々の磁石材料において、核生成の容易さが磁石相の最外殻近傍における結晶磁気異方性の大きさに依存しており、最外殻近傍の異方性定数 $K_1$ の値を少なくとも内部と同等、もしくはそれ以上に制御することにより核生成が抑制され、磁石の保磁力を高めることができることを見出し、さらに鋭意研究を進めた結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】本発明は第1の視点において次の要素を有する。結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM$ :遷移金属)から主としてなる磁性相。 $R_3TM$ 合金から主としてなる粒界相。磁性相と粒界相の界面近傍における粒界相の結晶構造が斜方晶構造で



(3)

あること。磁性相と粒界相が整合していること。第2の視点においては、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、R中のNdとPrの合計が50at%以上。TMはFeまたはCoでTM中のFeが50at%以上。 $R_3TM$ 合金において、Rが90at%以上。第3の視点においては、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、TM中のFeが50at%以上。TM中のCoが0.1at%以上。 $R_3TM$ 金属間化合物において、TM中のCoが90at%以上。第4の視点 \*

- (001)磁性相//[(001)粒界相かつ[110]磁性相//[110]粒界相 ... (A)
- (001)磁性相//[(110)粒界相かつ[110]磁性相//[001]粒界相 ... (B)
- (001)磁性相//[(221)粒界相かつ[110]磁性相//[111]粒界相 ... (C)
- (001)磁性相//[(111)粒界相かつ[100]磁性相//[110]粒界相 ... (D)

【0009】第5の視点においては、結晶構造が正方晶である磁性相を含むこと。磁性相との界面近傍における結晶構造が斜方晶である粒界相を含むこと。磁性相と粒界相が界面を挟んで整合していること。第6の視点においては、強磁性を発揮する $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属)源と、 $R_3TM$ 合金源を用いること。 $R_2TM_{14}B$ 正方晶を析出すること。 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の周囲(周囲の一部又は全部)に $R_3TM$ 斜方晶を析出すること。 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相と $R_3TM$ 斜方晶相を整合させ、整合した界面近傍の $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の結晶磁気異方性を高めること。

【0010】ここで、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物の(好ましくは単結晶)からなる主相(強磁性相)と、 $R_3TM$ 合金からなる粒界相とから主として構成されるR-TM-B系永久磁石を例として、本発明の原理を説明する。なお、R-TM-B系永久磁石中には上述の主相、粒界相以外にもB-rich相( $R_{1+\alpha}TM_4B_4$ )、R-TM準安定相、工程中で不可避免的に形成される酸化物、および炭化物などが存在することが知られているが、これらの相が該永久磁石の磁気特性に及ぼす影響は該主相、該粒界相の二相と比べて副次的である。

【0011】R-TM-B系永久磁石において、TM中にCoを含有させるとキュリー温度が高まったり、耐食性が向上することが知られており、これらの目的でR-TM-B系永久磁石中に適当な量のCoを添加することは公知の技術である。上述の方法以外にも、メカニカルアロイング法、ホットプレス法、熱間圧延法、HDDR法など様々な公知の製造方法がある。しかし、すべてのR-TM-B系永久磁石は、その製造方法の如何に関わらず、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物の単結晶からなる主相と、 $R_3TM$ 金属間化合物からなる粒界相の少なくとも二相で構成される。

【0012】粒界相の存在は磁石の保磁力の発現に必要であり、一般に磁石の組成中に粒界相の形成に必要なR成分が不足してくると保磁力は低下する。これは、R成分の不足によって $R_2TM_{14}B$ 相と $R_3TM$ 相の二相が平衡状態で共存できなくなり、かわりに $R_2TM_{17}$ 相などの強磁性相が $R_2TM_{14}B$ 相の粒界に析出し、そこが逆磁区発生の起点となり、容易に磁化反転して保磁力が低下するためと考えられている。

4

\*においては、前記第1の視点に基づき磁性相と粒界相の界面近傍における結晶学的方位関係が、下記の少なくとも一組で表されること。方位関係のずれの角度が $5^\circ$ 以内であること。

【0008】

【化2】

【0013】また、焼結法で作製したR-TM-B系永久磁石に実用上十分な保磁力を与えるためには主相と粒界相とが格子欠陥のないスムーズな界面で接していることが必要であることが、透過電子顕微鏡による該界面のミクロな観察で明らかにされている。この理由は、界面に格子欠陥などが存在すると、そこが逆磁区発生の起点となり、容易に磁化反転して保磁力が低下するためと説明されている。

20 【0014】本発明者らは、上記の従来技術によるR-TM-B系永久磁石の持つ優れた磁気特性を発現させる上で、該永久磁石を構成する粒界相の好ましい形態について以下の問題点があることを知見した。すなわち、従来の技術では $R_3TM$ 粒界相が存在する組成領域や、主相と粒界相との界面の欠陥の有無についての知見は得られていたものの、 $R_3TM$ 粒界相の結晶構造と、その主相との好ましい方位関係については知られていなかった。このため、特定の組成を持つR-TM-B系永久磁石のミクロな構造を制御して優れた磁気特性を発現させることは不可能であった。

30 そのかわりに、従来技術では、磁石の製造工程の各種の条件を最適化することで、経験的に磁石の磁気特性を向上させていた。

【0015】すなわち、磁石の磁気特性、なかでも保磁力を決定する主相、粒界相間の界面の構造が未知であったため、界面の構造を変化させると思われるさまざまな処理(例えば熱処理など)を磁石に施して、界面の状態はブラックボックスのまま磁石特性を制御していたことになる。このようなやり方は、個々の組成の磁石の製造条件を最適化する上では支障がなかったが、理想的な界面の構造はどうあるべきかという材料開発上の指針がないままでは、磁石特性をさらに向上させるのは極めて困難であった。

40 【0016】本発明者らは、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、種々のR-TM-B系永久磁石の粒界相のミクロな解析を行った結果、Coを含有するすべてのR-TM-B系永久磁石の粒界に斜方晶の結晶構造を持つ $R_3TM$ 金属間化合物(TM中のCoが90at%以上)からなる粒界相が存在し、主相と粒界相が互いに界面で接しているときに優れた磁気特性が得られることを知見した。

50 【0017】また、本発明者らは、上記の斜方晶構造を

(4)

5

も $R_3TM$ 粒界相が存在する $R-TM-B$ 系永久磁石の粒界相と主相( $R_2TM_{14}B$ 相)との界面の構造について、高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)や走査トンネル顕微鏡などで詳細に観察した結果、主相と粒界相とが界面近傍において特定の結晶学的方位関係を持つようにミクロ組織が制御され、両相が整合しているときに磁気特性が最も高くなることを見出したものである。

【0018】図1、図2(A)及び(B)を参照して、主相(強磁性相)と粒界相とがその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶磁気異方性の分布の相違を説明する。図1又は図2

(A)及び(B)において、横軸の“最外殻”とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、“第2層”、“第3層”とはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第 $n$ 層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を示す。図1のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数 $K_1$ (結晶磁気異方性の強さを示す)の大きさを示し、 $K_1$ の値が大きいほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸(c軸)の方向で安定化する。また、図1中、実施例(本発明)は図2(A)に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件での $K_1$ の計算値を示し、比較例は図2(B)に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合の $K_1$ の計算値を示している。

【0019】図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさが大きく変化し、最外殻における $K_1$ の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相において異方性定数 $K_1$ が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻における $K_1$ がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施の形態について、焼結法を例にとって説明する。他の公知の $R-TM-B$ 系永久磁石の製造方法においても、好ましい界面の構造を発現する具体的な方法については焼結法と同様である。

【0021】原料として、特開昭59-46008号に開示されているような公知の組成の $R-TM-B$ 合金を用いることができる。 $R$ 中のNdとPrの合計が50at%未満だと、得られる磁石の保磁力と残留磁化が著しく低下するので、 $R$ 中のNdとPrの合計は50at%以上が好ましく、また、保磁力を向上させるためにNdの一部をDyやTbで置換することも好ましい。TMはFe、またはCoであるが、TM中のFeが50at%未満だと得られる磁石の保磁力と残留磁化が低下するの

6

で、TM中のFeは50at%以上が好ましい。また、キュリー温度を高め、耐食性を向上する目的で、TM中のCoを0.1at%以上とすることが好ましい。その他、さまざまな目的で上記以外の添加元素を添加することも可能である。

【0022】さらに好ましい永久磁石は、結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素で、 $R$ 中のNdとPrの合計が50at%以上、TM:FeおよびCoで、TM中のFeが50at%以上、TM中のCoが0.1at%以上)の単結晶体からなる主相と、結晶構造が斜方晶である $R_3TM$ 金属間化合物(TM中のCoが90at%以上)を有する。

【0023】永久磁石の平均の組成は $R_2TM_{14}B$ 相と $R_3TM$ 相(TM中のCoが90at%以上)の少なくとも二相が共存できる組成範囲であることが必要である。これには、組成範囲を $R:8\sim 30at\%$ 、 $B:2\sim 40at\%$ 、残部主としてTMとすればよい。好ましくは、組成範囲を $R:8\sim 30at\%$ 、 $B:2\sim 40at\%$ 、 $Fe:40\sim 90at\%$ 、 $Co:50at\%$ 以下とする。さらに、好ましくは組成範囲を $R:11\sim 50at\%$ 、 $B:5\sim 40at\%$ 、残部主としてTMとすればよい。より好ましくは、組成範囲を $R:12\sim 16at\%$ 、 $B:6.5\sim 9at\%$ 、残部主としてTMとすればよい。一層好ましくは、組成範囲を $R:12\sim 14at\%$ 、 $B:7\sim 8at\%$ 、残部主としてTMとすればよい。また、用いる $R-TM-B$ 合金は必ずしも単一の所要組成からなる必要はなく、異なる組成の合金を粉砕した後、混合し所要組成に調整して用いることもできる。

【0024】また、主相において、Bの一部ないし大部分をC、Si、P、などのいわゆる半金属族元素で置換してもよい。例えば、BをCで置換する場合、 $B_{1-x}C_x$ 、但し好ましくは $x$ は少なくとも0.8まで可である。

【0025】 $R-TM-B$ 合金を粉末にする方法には、鑄造粉砕法、急冷薄板粉砕法、超急冷法、直接還元拡散法、水素含有崩壊法、アトマイズ法などの公知の方法を適宜選択することができる。合金粉末の平均粒径を $1\mu m$ 以上とすることにより、粉末が大気中の酸素などと反応しにくく酸化しにくくなり、焼結後の磁気特性が向上する。また、平均粒径を $10\mu m$ 以下とすることにより、焼結密度が高くなり好ましい。より好ましい平均粒径の範囲は $1\sim 6\mu m$ である。

【0026】得られた合金粉末を金型中に給粉し、磁界中で配向しながら圧縮成形する。この際に、例えば特開平8-20801号に開示されているように、合金粉末の流動性を高めて給粉を容易にする目的で合金粉末にバインダーを添加してスプレー造粒を行うことも好ましい。あるいは、特開平6-77028号に開示されているように、合金粉末にバインダーを加えて金属射出成形法によって複雑形状品の成形を行うことも可能である。これらバインダーを用いた場合は、焼結前に成形体に含まれるバインダーを熱分解によって除去することが好ましい。

【0027】得られた成形体は真空中、または窒素を除く不活性ガス中で焼結する。焼結条件は $R-TM-B$ 合金粉末の組成や粒径に応じて適宜選定されるが、例えば $1000\sim$

(5)

7

1180℃で1~4時間が好ましい。焼結後の冷却速度は粒界相の結晶構造を制御する上で重要である。すなわち、焼結温度では粒界相は液相になっており、焼結温度からの冷却速度があまり早すぎると粒界相は格子欠陥を多く含んだり、非晶質になったりして好ましくない。

【0028】粒界相が斜方晶構造をとるためには、焼結温度からの冷却速度は10~200℃/minの範囲内であることが好ましい。このように冷却に十分時間をかけることにより、液状の粒界相が過冷却にならずに、冷却時に規則正しい結晶構造をとることが可能になる。粒界相が非晶質ではなく斜方晶構造をとることにより、主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係が規則正しくなり、両者の整合性が保たれる結果、界面が逆磁区発生の起点となる可能性が減少し、高保磁力が実現する。より好ましい焼結後の冷却速度の範囲は20~100℃/minである。

【0029】界面の整合性の効果を得るには、主相と粒界相の界面近傍のたかだか数原子層の範囲で粒界相の結晶構造が面心立方構造になっていればよい。また、主相は一般に粒界相よりも早く形成されており、主相を構成する結晶粒は単結晶になっているため、主相と粒界相が整合していることにより、結晶粒内部から外殻に至るまで結晶粒内の結晶磁気異方性が高くなり、高保磁力が得られる。

【0030】本発明において、強磁性結晶粒はその一部又は全部が粒界相によって囲まれていることが好ましい。主相の結晶粒径は10nm~500μmの範囲にあることが好ましい。より好ましい結晶粒径の範囲は、例えば焼結法の場合は10~30μm、超急冷法の場合は20~100nmなどと、それぞれの製法によって異なる。また、主相中に粒界相を伴わない粒界や双晶粒界、あるいは析出物などが存在すると磁石の保磁力が低下するため、主相は単結晶であることが好ましい。

【0031】上記の主相と粒界相の界面における原子同

- (001)主相//(001)粒界相かつ[110]主相//[110]粒界相 … (A)
- (001)主相//(110)粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 … (B)
- (001)主相//(221)粒界相かつ[110]主相//[111]粒界相 … (C)
- (001)主相//(111)粒界相かつ[100]主相//[110]粒界相 … (D)

【0036】上記の説明において、主相中のR原子の結晶場に影響を与える粒界相の原子は、主相に隣接する界面の近傍の原子である。したがって、本発明において、粒界相の結晶構造上記の主相と粒界相の方位関係は両相の界面の近傍のたかだか数原子層の範囲で成立していればよい。

【0037】粒界相を特定の結晶方位関係で出現させる方法としては、焼結後の冷却速度を制御する方法がある。すなわち、R<sub>3</sub>TM粒界相が液相状態である800℃以上から、原子の拡散が極めて遅くなる300℃以下までの温度範囲を、10~200℃/minの冷却速度で冷却することにより、主相と整合性のある特定の結晶方位関係を持った

8

\* 士の位置関係をさらに理想的に制御するには、主相と粒界相の結晶学的方位関係を限定することが必要である。ここで、結晶学的記号の意味を説明する。記号“[hkl]”はミラー指数がh、k、lで表される結晶面に垂直な法線方向を表す。また、記号“[hkl]”の右下に小さな文字で書かれた“主相”、“粒界相”とは、それぞれの方向が主相、または粒界相のものであることを示す。例えば、記号“[001]主相”は主相であるR<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B相のc軸の方向を表している。一組の方向指数の間に記された記号“//”は、これらの方向ベクトルが互いに平行であることを示す。

【0032】次に、記号“(hkl)”はミラー指数がh、k、lで表される結晶面を表し、小文字で記された“主相”、“粒界相”と、記号“//”の意味するところは方向の場合と同じである。ここで、同一の相についての方向と結晶面の表記においては、用いられるミラー指数は一般化された指数ではなく、特定の結晶方向、ないし結晶面を示している。

【0033】

【化3】

記号“(221)粒界相”と記号“[111]粒界相”

【0034】界面における特定の結晶方位関係が磁石の磁気特性を向上させる理由は以下の通りである。すなわち、主相の界面近傍では、主相の結晶磁気異方性を決めているR原子の周囲の結晶場が、隣接する粒界相の原子配列の影響を受けて変化する。R<sub>3</sub>TM粒界相の結晶方位が下記の(A)~(D)の組み合わせのいずれかの方位になっている場合は、R<sub>3</sub>TM粒界相のR原子と、主相中のR原子とが上記の結晶磁気異方性を強める位置関係にあるため、主相の界面近傍での結晶磁気異方性が高まる。その結果、粒界近傍での逆磁区発生が困難となり、容易に磁化反転することができないため保磁力が向上すると考えられる。

【0035】

【化4】

粒界相を主相との界面近傍に析出させることができる。これは、固体状態の主相の表面に、表面エネルギーが最も低い結晶方位を持つ界面を形成するように斜方晶構造の粒界相が成長するためである。より好ましい冷却速度は20~100℃/minである。

【0038】この際に、主相と粒界相の成分元素、あるいは組成の違いによって両相の格子定数の比率が異なるために、結晶方位が若干ずれることもある。しかし、このずれの角度はたかだか5°以内であるため、たとえそれとしたとしても主相中のR原子の結晶場に与える影響は少なく、所期の効果を発現することができる。

【0039】高温からの冷却速度の制御の他に、焼結法

(6)

9

や超急冷法などで一旦得られた磁石を、粒界相中の原子の拡散が容易な融点以下の300～800℃の温度域で熱処理を行うことも、界面構造の制御に有効である。この場合も、界面のエネルギーが駆動力となり、主相との界面近傍で粒界相の結晶構造の並び替えが起こり、整合性のある界面が実現する。熱処理後の好ましい冷却速度は10～200℃/minである。

【0040】以上、主として焼結法を例にとりて実施の形態を説明してきたが、他のR-TM-B系永久磁石の製造方法においても、好ましい界面の構造の発現方法に関しては焼結法と全く同様である。

【0041】上記の方法で得られた優れた磁気特性をもつ永久磁石材料は、焼結体などのバルク磁石の場合には、研削加工等により所定の寸法精度を与えた後、必要な表面処理を施し、着磁をして用いることができる。この際に、加工歪みの影響を緩和するために、加工後に熱処理を行うことも好ましい実施形態である。ボンド磁石の場合は、得られた磁粉を樹脂と混合し、成形を行った後、必要であれば表面処理を施し、着磁をして用いることができる。

【0042】〔異方性定数〕本発明に基づく永久磁石において、強磁性相の最外殻近傍の異方性定数 $K_1$ の値は内部と同等、もしくはそれ以上であることが好ましい。この場合の同等とは、内部での値の少なくとも50%以上である。強磁性粒子の最外殻部における結晶磁気異方性が、粒界相が存在しない場合の該強磁性粒子の最外殻部の結晶磁気異方性に比べて強められることが好ましい。

【0043】〔結晶磁気異方性の分布〕また、非晶質でない特定の結晶構造を持ち、かつ室温において強磁性体である金属、合金、または金属間化合物の少なくとも1種の結晶粒からなる永久磁石において、該結晶粒の最外殻位置での結晶磁気異方性が、結晶粒外部の影響が無視できる結晶粒内部（中心部）と同等であるか、もしくは向上し、内部に比べて大きく減少することのないことが好ましい。実用的な保磁力を得るために、結晶粒の最外殻位置での結晶磁気異方性は、結晶粒外部の影響が無視できる内部の結晶磁気異方性の半分以上であることが好ましい。

【0044】〔囲まれた主相、離隔構造〕非晶質でない特定の結晶構造を持ち、かつ室温において強磁性体である金属、合金、または金属間化合物からなる主相と、金属、合金、または金属間化合物からなり、かつ主相の周囲を取り囲む形で存在する粒界相の少なくとも2相で構成されることが好ましい。粒界相は、主相を構成する強磁性相（強磁性粒子）の一部ないし全部を囲むことにより保磁力向上が見られる。強磁性相（強磁性粒子）が粒界相によって半分以上囲まれていることが好ましい。

【0045】〔主相と粒界相の好ましい組み合わせ〕本発明において、主相として好ましい金属、合金または金属間化合物は、永久磁石の主相として優れた性質を有す

10

るものがよく、具体的には、飽和磁化が高く、キュリー温度が室温以上で十分に高いものがよい。

【0046】本発明において、粒界相として好ましい金属、合金、または金属間化合物は、室温よりも高く、かつ主相の融点、または分解速度よりも低い融点、または分解速度を有し、熱処理によって主相の周りに拡散させることが容易なものがよい。また、粒界相を構成する原子は主相の最外殻原子に対して陽イオンとしてふるまい、主相の結晶磁気異方性を高めるものが好ましい。特に、少なくとも強磁性粒子に隣接する粒界相部分に陽イオン源を含む結晶を析出し、強磁性相に隣接する粒界相の結晶構造において、強磁性粒子の最外殻に位置する希土類元素イオンの4f電子雲が伸びている方向に陽イオンを位置させることが好ましい。 $R_3TM$ 中のRの他、合金上記の条件を満たす金属を例示すれば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、すべての遷移金属元素（Zn、Cdを含む）、Al、Ga、In、Ta、Sn、Pbなどの一種以上などである。また、Be、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Ba、Hf、Ta、Ir、Pbの一種以上である。また、これらの金属同士

の合金、または金属間化合物も粒界相となり得るが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。

【0047】上記の主相と粒界相の組み合わせは、例えばSmCo5主相とY粒界相のように、両相がある温度域で平衡に共存するものが好ましい。また、例えばSm2Fe17N3主相とZn相の反応で金属間化合物相（ $\Gamma$ -FeZn）が形成されるように、主相と第2相とが反応することにより粒界に好ましい第3相を形成してもよい。後者の場合には、第3相が本発明でいうところの粒界相となる。

【0048】〔微量添加元素の範囲〕本発明において、主相と粒界相との整合性を高めるためにないし磁気特性を高めるために、主として金属元素又は半金属元素を微量に添加することは好ましい実施形態である。上記の微量添加元素は、粒界相に濃縮偏在して界面の濡れ性を高めたり、あるいは界面の不整合な位置に拡散して粒界相の格子定数を調整して界面エネルギーを下げ、界面の整合性を高める効果があり、その結果として磁石の保磁力が向上する。

【0049】上記の働きをする微量添加元素としては、粒界相中に固溶しうる元素が好ましく、例えば、C、N、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、これら以外の上述の金属元素などがあるが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。上記の目的で添加する元素の添加量は、磁石全体に対する割合で1.0wt%以下で良好な磁石の残留磁束密度が得られ、0.05wt%以上で所定の効果が得られるので、添加量の範囲は0.05～1.0wt%が好ましい。より好ましい範囲は0.1～0.5wt%である。微量添加元素の添加方法は、母合金に初めから含有させる、粉末冶金的手法で

(7)

11

後から添加するなど、磁石の製造方法に応じて適宜選択できる。

【0050】〔磁性相と粒界相の結晶構造〕粒界相の結晶構造は、磁性相の結晶構造と似ていることが好ましい。さらに、粒界相の結晶構造と磁性相の結晶構造とが特定の方位関係にあることが好ましい。これによって、粒界相側の特定原子と主相側の特定原子の整合性が高まる。正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM:Fe$ または $Co$ ) からの主相と、特に $R_3TM$ 合金からの粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が斜方晶構造であることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍におけ\*

(001)主相//[110]粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 … (E)

(001)主相//[221]粒界相かつ[110]主相//[11 $\bar{1}$ ]粒界相 … (F)

(001)主相//[111]粒界相かつ[100]主相//[1 $\bar{1}$ 0]粒界相 … (G)

【0053】 $R_3TM$ 合金からの粒界相と $R-TM$ 合金からの粒界相とが共存する場合、それぞれの結晶学的方位関係は、上記(A)～(D)の組み合わせのいずれか、上記(E)～(G)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。

【0054】粒界相は、その主相との界面近傍(高々数原子層)の原子が主相側と整合であればよく、非晶質、部分的に非晶質、ほとんどが非晶質であってもよい。主相も同様である。また、界面の一部が整合であることによって効果が得られるが、界面の半分以上が整合であることが好ましい。また、主相と粒界相は、その界面近傍に格子欠陥がなく連続性が維持され規則的であることが好ましいが、一部格子欠陥があってもよい。なお、界面において、主相と粒界相が50%以上整合していることが好ましい。

【0055】本発明に基づく永久磁石において、強磁性相はある条件下で実用的な保磁力を示すものであればよく、金属、合金、金属間化合物、半金属、その他の化合物の一種以上から構成することが可能である。また、本発明の原理は、永久磁石原料から中間体さらに最終製品としての永久磁石及びそれらの製造方法まで適用される。例えば、永久磁石原料としては、鑄造粉砕法、急冷薄板粉砕法、超急冷法、直接還元法、水素含有崩壊法、アトマイズ法によって得られる粉末がある。中間体としては、粉砕されて粉末冶金法の原料とする急冷薄板、熱処理されて一部又は全部が結晶化する非晶質体(一部又は全部)がある。最終製品である永久磁石としては、それらの粉末を焼結又はボンド等によってバルク化した磁石、鑄造磁石、圧延磁石、さらに、スパッタリング法、イオンプレーティング法、PVD法又はCVD法などに

12

\*る結晶学的方位関係が上記(A)～(D)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。

【0051】また、正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM:Fe$ または $Co$ ) からの主相と、 $R-TM$ 合金からの粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が面心立方構造であることが好ましい。さらに、方向ベクトルと面指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記(E)～(G)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。

【0052】

【化5】

よる薄膜磁石などがある。さらに、永久磁石原料又は最終製品として永久磁石の製造方法として、メカニカルアロイング法、ホットプレス法、ホットフォーミング法、熱間・冷間圧延法、HDDR法、押出法、ダイアップセット法などがあり、特に限定されない。本発明に基づく $R-TM-B$ 系永久磁石は、モーター、医療用MRI装置、スピーカーなどに用いられる。

【0056】

【実施例】【実施例1】Nd13.0at%、Co3.0at%、B6.5at%、残部Fe、および不可避的不純物からの原料を、 $\phi$ 0.3mmのオリフィス径を持つ石英管中に装填し、Arガス雰囲気中で高周波溶解して、溶湯をロール周速度20m/sで回転する銅製ロールの表面に噴射して急冷し、超急冷薄帯を得た。これを目の開き300 $\mu$ mのメッシュを全量通るまで粗く粉砕した後、Ar雰囲気中で600℃、30minの熱処理を行い、100℃/minの冷却速度で室温まで冷却した。得られた磁石粉末の小片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は78nm、粒界相は厚み4nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co合金であった。得られた磁石粉末の着磁後の磁気特性を表1に示す。

【0057】【比較例1】実施例1で得られた超急冷薄帯の粗粉砕粉の小片をそのままサンプリングし、透過電子顕微鏡で観察した結果、平均の結晶粒径は74nm、粒界相は厚み3nmの非晶質Nd-Fe-Co合金であった。得られた磁石粉末の着磁後の磁気特性を表1に示す。

【0058】

【表1】

(8)

13

14

	粒界相の 結晶構造	磁気特性			
		Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)	iHc (kOe)	bHc (kOe)
実施例1	斜方晶	8.4	11.8	12.9	6.4
比較例1	非晶質	6.8	7.9	5.8	3.2

【0059】表1の結果から明らかなように、結晶粒径がほぼ同一で粒界相の結晶構造が非晶質、または斜方晶構造のR-TM-B系永久磁石の磁気特性を比較すると、斜方晶構造のものが保磁力の面で特に優れた磁気特性を発現することがわかる。

【0060】【実施例2】Nd14.0at%、Co3.0at%、B7.0at%、残部Fe、および不可避免的不純物からなる原料を、Arガス雰囲気中で高周波溶解して、合金を溶製した。次に、該合金を粗粉碎した後、ジョークラッシャー、および、ディスクミルにより420 $\mu$ m以下に粉碎し、さらに、ジェットミル粉碎して平均粒径3 $\mu$ mの粉末を得た。得られた微粉末を縦15mm、横20mmのダイス中に給粉し、11kOeの磁界中で配向しながら、深さ方向に1.5Ton/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成形した。成形体を取り出した後、真空中で1100℃まで昇温し、2時間保持する焼結を行い、さらに、焼結完了後、200℃/minの速度で800℃まで冷却し、その後、100℃/minの速度で300℃まで冷却し、ついでArを導入して室温まで冷却して焼結磁石を得た。得られた焼結体の寸法は収縮によって成形体よりも減少したが、ワレ、ヒビ、変形などは全く見られなかった。次に、焼結後の磁石を真空中、500℃で2h保持した後、20℃/min \*

\*の速度で室温まで冷却した。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表2に示す。

【0061】また、得られた磁石の薄片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は12 $\mu$ m、粒界相は厚み120nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co金属間化合物であった。また、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、ほとんどの観察部位で、上記(A)～(D)のいずれかの方位関係を持っていることがわかった。

【0062】【比較例2】実施例2で得られた焼結後の磁石を、熱処理せずにサンプリングし、透過電子顕微鏡用で観察した結果、平均の結晶粒径は12 $\mu$ m、粒界相は厚み120nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co金属間化合物であった。しかし、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、特定の方位関係は見いだせなかった。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表2に示す。

【0063】

【表2】

	磁気特性			
	Br (kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)	iHc (kOe)	bHc (kOe)
実施例2	13.4	42.5	16.1	14.2
比較例2	11.8	34.7	7.6	6.1

【0064】表2の結果から明らかなように、結晶粒径がほぼ同一で粒界相の結晶構造が同じ斜方晶構造のR-TM-B系永久磁石の磁気特性を比較すると、主相とその近傍の粒界相とに特定の方位関係がある場合、保磁力の面で特に優れた磁気特性を発現することがわかる。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、高磁気性能（特に保磁力）を有するR-TM-B系永久磁石を設計するため指針が提供される。従来、保磁力を決定する主相と粒界相間の界面の構造が未知であったが、本発明によって、保磁力を向上させるための理想的な界面の構造が明らかにされた

ことにより、新たなR-TM-B系永久磁石の開発の指針が提供されると共に、既存のR-TM-B系永久磁石の保磁力のさらなる向上が可能となる。この結果、新規な磁石材料の発見が容易となり、今まで保磁力が低いため実用されていないR-TM-B系永久磁石の実用化も可能となる。

【0066】本発明によるR-TM-B系永久磁石は、主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係が規則正しくなり、両者の整合性が保たれる結果、界面が逆磁区発生の起点となる可能性が減少し、高保磁力を得ることができる。また、本発明によるR-TM-B系永久磁石は、強磁性相と粒界相とに特定の結晶方位関係を持たせ、界面近傍

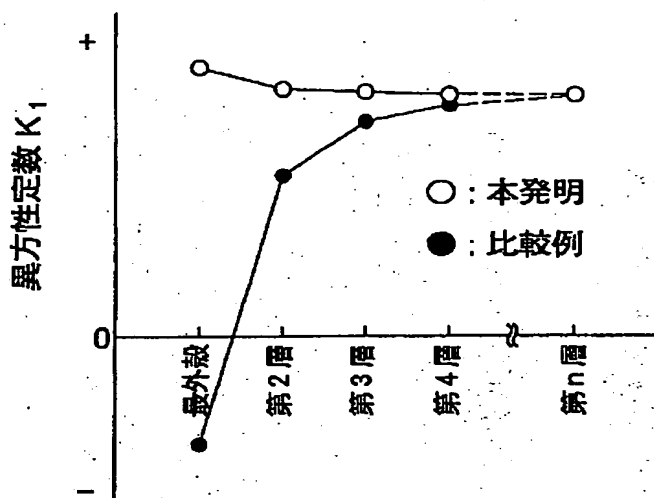
(9)

15

の主相中のR原子の結晶場を強めることにより主相の界面近傍での結晶磁気異方性を高め、その結果、粒界近傍での逆磁区発生を困難ならしめ、容易に磁化反転することができないため保磁力が向上した、優れた磁気特性を持つ磁石材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】



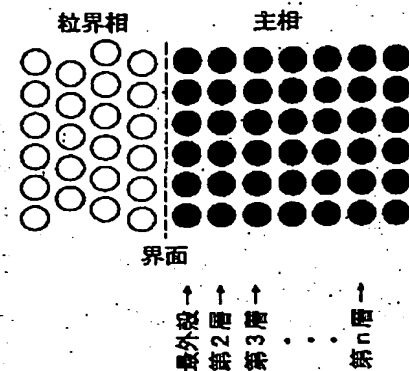
16

【図1】界面からの距離と結晶磁気異方性の関係を説明するための図であって、白丸が実施例の一軸異方性定数  $K_1$ 、黒丸が比較例の一軸異方性定数  $K_1$  を示す。

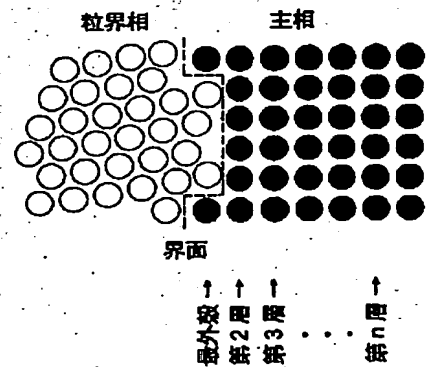
【図2】(A)は主相と粒界相が整合している様子を示すモデル図、(B)主相と粒界相が整合していない様子を示すモデル図である。

【図2】

(A)



(B)



【手続補正書】

【提出日】平成10年5月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】ここで、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物の（好ましくは単結晶体）からなる主相（強磁性相）と、 $R_3TM$ 合金からなる粒界相とから主として構成されるR-TM-B系永久磁石を例として、本発明の原理を説明する。なお、R-TM-B系永久磁石中には上述の主相、粒界相以外にもB-rich相（ $R_{1+\alpha}TM_4B$

4）、R-TM準安定相、工程中で不可避免的に形成される酸化物、および炭化物などが存在することが知られているが、これらの相が該永久磁石の磁気特性に及ぼす影響は該主相、該粒界相の二相と比べて副次的である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】図1、図2(A)及び(B)を参照して、主相（強磁性相）と粒界相がその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶

(10)

磁気異方性の分布の相違を説明する。図1又は図2

(A)及び(B)において、横軸の“最外殻”とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、“第2層”、“第3層”とはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第n層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を示す。図1のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数 $K_1$  (結晶磁気異方性の強さを示す)の大きさを示し、 $K_1$ の値が大きいくほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸(c軸)の方向で安定化する。また、図1中、実施例(本発明)は図2(A)に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件での $K_1$ の計算値を示し、比較例は図2(B)に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合の $K_1$ の計算値を示している。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさが大きく変化し、最外殻における $K_1$ の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相において異方性定数 $K_1$ が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻における $K_1$ がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】【異方性定数】本発明に基づく永久磁石において、強磁性相の最外殻近傍の異方性定数 $K_1$ の値は内部と同等、もしくはそれ以上であることが好ましい。この場合の同等とは、内部での値の少なくとも50%以上である。強磁性粒子の最外殻部における結晶磁気異方性が、粒界相が存在しない場合の該強磁性粒子の最外殻部の結晶磁気異方性に比べて強められることが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】上記の主相と粒界相の組み合わせは、例えばSmCo<sub>5</sub>主相とY粒界相のように、両相がある温度域で平衡に共存するものが好ましい。また、例えばSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>主相とZn相の反応で金属間化合物相(Γ-FeZn)が形成されるように、主相と第2相とが反応することにより粒界に好ましい第3相を形成してもよい。後者の場合には、第3相が本発明でいうところの粒界相となる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】

【実施例】【実施例1】Nd13.0at%、Co3.0at%、B6.5at%、残部Fe、および不可避免の不純物からなる原料を、φ0.3mmのオリフィス径を持つ石英管中に装填し、Arガス雰囲気中で高周波溶解して、溶湯をロール周速度20m/sで回転する銅製ロールの表面に噴射して急冷し、超急冷薄帯を得た。これを目の開き300μmのメッシュを全量通るまで粗く粉砕した後、Ar雰囲気中で600℃、30minの熱処理を行い、100℃/minの冷却速度で室温まで冷却した。得られたR<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B系磁石粉末の小片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は78nm、粒界相は厚み4nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co合金であった。得られた磁石粉末の着磁後の磁気特性を表1に示す。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】【実施例2】Nd14.0at%、Co3.0at%、B7.0at%、残部Fe、および不可避免の不純物からなる原料を、Arガス雰囲気中で高周波溶解して、合金を溶製した。次に、該合金を粗粉砕した後、ジョークラッシャー、および、ディスクミルにより420μm以下に粉砕し、さらに、ジェットミル粉砕して平均粒径3μmの粉末を得た。得られた微粉末を縦15mm、横20mmのダイス中に給粉し、11kOeの磁界中で配向しながら、深さ方向に1.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成形した。成形体を取り出した後、真空中で1100℃まで昇温し、2時間保持する焼結を行い、さらに、焼結完了後、200℃/minの速度で800℃まで冷却し、その後、100℃/minの速度で300℃まで冷却し、ついでArを導入して室温まで冷却してR<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B系焼結磁石を得た。得られた焼結体の寸法は収縮によって成形体よりも減少したが、ワ



(11)

レ、ヒビ、変形などは全く見られなかった。次に、焼結後の磁石を真空中、500℃で2h保持した後、20℃

／minの速度で室温まで冷却した。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表2に示す。

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】また、主相において、Bの一部ないし大部分をC、Si、P、などのいわゆる半金属族元素で置換してもよい。例えば、BをCで置換する場合、 $B_{1-x}C_x$ 、但し好ましくはxは少なくとも0.8まで可である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】上記の主相と粒界相の界面における原子同士的位置関係をさらに理想的に制御するには、主相と粒界相の結晶学的方位関係を限定することが必要である。ここで、結晶学的記号の意味を説明する。記号“[h k

l]”はミラー指数がh、k、lで表される結晶面に垂直な法線の方角を表す。また、記号“[h k l]”の添字“主相”、“粒界相”とは、それぞれの方向が主相、または粒界相のものであることを示す。例えば、記号“[001]主相”は主相である $R_2TM_{14}B$ 相のC軸の方角を表している。一組の方向指数の間に記された記号“//”は、これらの方向ベクトルが互いに平行であることを示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】次に、記号“(h k l)”はミラー指数がh、k、lで表される結晶面を表し、添字“主相”、“粒界相”と、記号“//”の意味するところは方向の場合と同じである。ここで、同一の相についての方向と結晶面の表記においては、用いられるミラー指数は一般化された指数ではなく、特定の結晶方向、ないし結晶面を示している。

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】前記 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、R中のNdとPrの合計が50at%以上、前記TMはFeまたはCoでTM中のFeが50at%以上であることを特徴とする請求項1記載のR-TM-B系永久磁石。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明は第1の視点において次の要素を有

する。結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物（R：Yを含む希土類元素、TM：遷移金属）から主としてなる磁性相。R<sub>3</sub>TM合金から主としてなる粒界相。磁性相と粒界相の界面近傍における粒界相の結晶構造が斜方晶構造であること。磁性相と粒界相が整合していること。第2の視点においては、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、R中のNdとPrの合計が50at%以上。TMはFeまたはCoでTM中のFeが50at%以上。第3の視点においては、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、TM中のFeが50at%以上。TM中のCoが0.1at%以上。R<sub>3</sub>TM金属間化合物において、TM中のCoが90at%以上。第4の視点においては、前記第1の視点に基づき磁性相と粒界相の界面近傍における結晶学的方位関係が、下記の少なくとも一組で表されること。方位関係のずれの角度が5°以内であること。

(12)

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年12月25日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】また、得られた磁石の小片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は12  $\mu\text{m}$ 、粒界相は厚み12 nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co金属間化合物であった。また、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、ほとんどの観察部位で、上記(A)～(D)のいずれかの方位関係を持っていることがわかった。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】【比較例2】実施例2で得られた焼結後の磁石を、熱処理せずにサンプリングし、透過電子顕微鏡用で観察した結果、平均の結晶粒径は12  $\mu\text{m}$ 、粒界相は厚み12 nmの斜方晶構造のNd<sub>3</sub>Co金属間化合物であった。しかし、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、特定の方位関係は見いだせなかった。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表2に示す。